

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) Japanisches Patentamt (JP)

(12) Offenlegungsschrift (A)

(11) Veröffentlichungsnummer

TOKKAI HEI 7-173342

(43) Offenlegungstag: 01.13.1995 (7. Jahr des HEISEI-Kaisers)

Int.Cl. ⁶	ID-Zeichen	FI
C 08 L 23/10	KEQ	
C 08 K 5/10		
5/15	KET	
5/20	KEW	
5/52	KFM	
5/56	KFQ	
C 08 L 23/02	LCD	

Prüfungsantrag: nicht gestellt; Anzahl der Patentansprüche: 4 FD (10 Seiten) [Original in Japanisch]

(21) Anmeldenummer: TOKUGAN HEI 5-345368	(71) Anmelder: 000191250 SHIN NIHON RIKAGAKU KABUSHIKI GAISYA (NEW JAPAN CHEM. CO LTD)
(22) Anmeldedatum: 20.12.1993 (5. Jahr des HEISEI-Kaisers)	KIOTO-FU KIOTO-SHI FUSHIMI-KU MAKISHIMA YAGURA-CHO 13 BANCHI (72) Erfinder: SAKURAI, KEISUKE KIOTO-FU KIOTO-SHI FUSHIMI-KU MAKISHIMA YAGURA-CHO 13 BANCHI SHIN NIHON RIKAGAKU KABUSHIKI GAISYA (72) Erfinder: IKEDA, NAOKI KIOTO-FU KIOTO-SHI FUSHIMI-KU MAKISHIMA YAGURA-CHO 13 BANCHI SHIN NIHON RIKAGAKU KABUSHIKI GAISYA (72) Erfinder: RYO, YOSHITAKA KIOTO-FU KIOTO-SHI FUSHIMI-KU MAKISHIMA YAGURA-CHO 13 BANCHI SHIN NIHON RIKAGAKU KABUSHIKI GAISYA (72) Erfinder: TAKATSU, RYUICHI KIOTO-FU KIOTO-SHI FUSHIMI-KU MAKISHIMA YAGURA-CHO 13 BANCHI SHIN NIHON RIKAGAKU KABUSHIKI GAISYA

(54) [Bezeichnung der Erfindung]

Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis

(57) [Zusammenfassung]

[Aufgabenstellung] Ziel dieser Erfindung ist die Bereitstellung einer Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis, die eine verbesserte Fluidität sowie Verarbeitbarkeit aufweist, und aus welcher Formartikel sowohl mit einer hohen Biege- steifigkeit sowie Biegefestigkeit als auch mit einem hervorragenden Oberflächenglanz her- gestellt werden können.

[Lösungsansatz] Zu einer Harzkomponente, die aus einem Harz (bzw. mehreren Harzen) auf Polypropylenbasis und/oder einem thermoplas- tischen Elastomer (bzw. mehreren thermoplas- tischen Elastomeren) auf Polyolefinbasis be- steht, werden cycloaliphatische Dicarbonsäu- reesterverbindungen (z.B. Tetraphthalsäuredi-

alkyl oder Hexahydrophthalsäuredialkyl) und Kernbildner für Polyolefine beigemischt.

[Patentansprüche]

[Anspruch 1]

Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis, dadurch gekennzeichnet, dass zu einer Harz- komponente, die aus einem Harz (bzw. mehreren Harzen) auf Polypropylenbasis und/oder einem thermoplastischen Elastomer (bzw. mehreren thermoplastischen Elastomeren) auf Po- lyolefinbasis besteht, eine cycloaliphatische Dicarbonsäureesterverbindung (bzw. mehrere cycloaliphatische Dicarbonsäureesterverbin- dungen), die mit der allgemeinen chemischen Formel (1) dargestellt werden kann (können) und Kernbildner für Polyolefine beigemischt werden.

[Anspruch 4]

Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kernbildner für Polyolefine aus einer der Verbindungen bzw. aus einer Mischung mehrerer Verbindungen, die aus Sorbitol-Verbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (2) dargestellt werden können, ausgewählt wird.

[Nähere Erläuterung der Erfindung]**[0001]**

[Industrieller Anwendungsbereich]

Es handelt sich bei dieser Erfindung um eine Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis, die sich als Formmasse eignet.

[0002]

[Herkömmliche Verfahren]

Harze auf Polypropylenbasis, thermoplastisches Elastomer auf Polyolefinbasis und ihre Mischungen sind als hochwertige Formmassen für verschiedene Anwendungen, wie z.B. Formartikel, die durch Spritzgießverfahren hergestellt werden, Folien, flache Garne (flat yarn), Fasern, Hohlkörper und Formartikel, die durch Strangpressen hergestellt werden, bekannt.

[0003]

Die Harze auf Polypropylenbasis sind im Allgemeinen Polymere, die eine niedrige Glasumwandlungstemperatur besitzen. Sie sind deshalb schwer recyclebar (umformbar), wenn sie durch Spritzgussverfahren geformt wurden. Sie weisen außerdem eine niedrige Biegesteifigkeit sowie Biegefestigkeit auf. Die oben genannten Nachteile können zwar durch die Beimengung des Kernbildners für Polyolefine verbessert werden, jedoch steigt dadurch ihre Schmelzviskosität allmählich, sodass ihr Strangpressen bzw. Spritzgießen erschwert werden. Werden Füllmittel, wie z.B. Kalziumcarbonat sowie Glasfaser, beigemischt, treten Probleme, wie eine Verschlechterung der Äußerlichkeit und der Homogenität des Formartikels, auf.

[0004]

Die thermoplastischen Elastomere auf Polyolefinbasis sind auch Polymere, die eine niedrige Glasumwandlungstemperatur besitzen. Wie die oben genannten Harze auf Polypropylenbasis, sind auch sie schwer recyclebar (umformbar), wenn sie durch Spritzgussverfahren geformt wurden. Werden zu den Elastomeren Kernbildner für Polyolefine beigemischt, werden zwar die Nachteile verbessert, indem die Kristallisation des harten Segmentes beschleunigt wird, jedoch treten auch hierbei die gleichen Nachteile, wie bei den oben genannten Harzen auf Polypropylenbasis auf. Für die industrielle Anwendung werden deshalb weitere Verbesserungen erwartet.

[0005]

Folgende Ansätze sind als Lösung der Probleme denkbar.

(1) Man verwendet entsprechende Harzkomponenten mit niedrigeren Molekulargewichten und erhöht dadurch ihre Fluidität, um die Verarbeitbarkeit zu erhöhen.

Bei diesem Ansatz verschlechtert sich ihre Stoßfestigkeit, Biegesteifigkeit sowie Biegefestigkeit, und auch die Äußerlichkeit des Formartikels wird nicht verbessert.

[0006]

(2) Man verwendet Universalweichmacher für Polyvinylchlorid (PVC) und/oder Modifikationsmittel zum Weichmachen, wie z.B. flüssiges Paraffin.

Bei diesem Ansatz verbessert sich zwar die Fluidität bei der Verarbeitung und gleichzeitig die Kälteresistenz und Biegsamkeit, jedoch verschlechtert sich die Biegesteifigkeit sowie die Biegefestigkeit. Außerdem haben solche Universalweichmacher nur eine geringe gegenseitige Löslichkeit mit der Harzkomponente, sodass sich die Transparenz und der Glanz des Formartikels verschlechtert. Das flüssige Paraffin kann ausbluten (bleeding).

[0007]

[Aufgabenstellung der Erfindung]

Ziel dieser Erfindung ist die Bereitstellung einer Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis, die eine verbesserte Fluidität sowie Verarbeitbarkeit aufweist, und aus welcher Formartikel, die sowohl eine hohe Biegesteifigkeit sowie Biegefestigkeit als auch einen hervorragenden Oberflächenglanz aufweisen, hergestellt werden können.

[0008]

[Lösungsansatz der Erfindung]

Durch intensive Forschungen stellten die Erfinder fest, dass bei einer Beimengung von Esterverbindungen mit bestimmter Struktur und der Kernbildner zu der Harzkomponente, die erwünschten Ergebnisse erzielt werden können, ohne dass negative Einflüsse auf die Wirkungen der jeweiligen Zusatzmittel auftreten. Durch die gewonnenen Erkenntnisse wurde die Erfindung fertiggestellt.

[0009]

Die Lösung der oben genannten Probleme ist eine Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis, die dadurch gekennzeichnet wird, dass zu einer Harzkomponente, die aus einem Harz (bzw. mehreren Harzen) auf Polypropylenbasis und/oder einem thermoplastischen Elastomer (bzw. mehreren thermoplastischen Elastomeren) auf Polyolefinbasis besteht (im folgenden werden sie Harzkomponenten gemäß dieser Erfindung genannt), eine cycloaliphatische Di-

carbonsäureesterverbindung (bzw. mehrere cycloaliphatische Dicarbonsäureesterverbindungen), die mit der allgemeinen chemischen Formel (1) dargestellt werden kann (können) (im folgenden Ester gemäß dieser Erfindung genannt) und Kernbildner für Polyolefine (im folgenden Kernbildner gemäß dieser Erfindung genannt) beigemischt werden.

[0010]
[chem. 6]



[In der Formel: A stellt einen Cyclohexenring bzw. Cyclohexanring dar. R^1 , R^2 sowie R^3 können identisch bzw. verschieden sein und stellen Wasserstoffatome, geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom(en), geradkettige bzw. verzweigte Alkenylgruppen oder Endomethylgruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen dar. R^4 sowie R^5 können identisch bzw. verschieden sein und stellen geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen oder Alkenylgruppen mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen dar.]

[0011]

Es gibt keine besondere Beschränkung beim Herstellungsverfahren des Esters gemäß dieser Erfindung. Alle herkömmlichen Herstellungsverfahren können eingesetzt werden. Als Beispiel der gängigen Herstellungsverfahren hierbei kann ein Veresterungsverfahren, bei dem geeignete gesättigte bzw. ungesättigte cycloaliphatische Dicarbonsäuren bzw. ihre Säureanhydride und ein geeigneter aliphatischer Alkohol ohne Katalysator bzw. unter Anwesenheit eines Katalysators (von Katalysatoren) in Reaktion gebracht werden, wobei das entstehende Wasser stetig entfernt wird, genannt werden. Der Ester mit Cyclohexanring gemäß dieser Erfindung kann auch durch Hydrierung des Esters mit Cyclohexenring gemäß dieser Erfindung hergestellt werden.

[0012]

Als Beispiele der geeigneten ungesättigten cycloaliphatischen Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride können Tetrahydrophthalsäure, Methyltetrahydrophthalsäure, Dimethylbutenyltetrahydrophthalsäure, Nadicsäure, Methylnadicsäure bzw. ihre Anhydride sowie ihre Isomere [inkl. geometrische Isomere und Konstitutionsisomere (Strukturisomere)], Säureanhydride, die durch eine Reaktion zwischen Decatrienverbindungen (z.B. Amerosin sowie α -Terpinen) und Maleinsäureanhydrid hergestellt werden, bzw. ihre freien Carbonsäuren genannt werden.

[0013]

Als Beispiele der geeigneten gesättigten cycloaliphatischen Dicarbonsäuren bzw. ihrer Säure-

anhydride können Hexahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäure, Nadicsäureanhydrid, Methylnadicsäureanhydrid, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure bzw. ihre Anhydride sowie ihre Isomere (inkl. geometrische Isomere) genannt werden.

[0014]

Als Alkoholkomponente der oben genannten Ester gemäß dieser Erfindung werden aliphatische Alkohole, üblicherweise gesättigte bzw. ungesättigte aliphatische Alkohole mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise gesättigte bzw. ungesättigte aliphatische Alkohole mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, verwendet. Liegt die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkohole unter 6, sinkt die gegenseitige Löslichkeit der Alkohole und der Harze auf Polyolefinbasis, und deshalb kann es zu Ausblutung (bleeding) kommen. Außerdem wird die Molekülmasse der Ester kleiner, sodass sich ihre Verdampfungsresistenz verschlechtert. Beträgt jedoch die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkohole mehr als 28, verschlechtert sich die Ölbeständigkeit der Ester.

[0015]

Als Beispiele der aliphatischen Alkohole gemäß dieser Erfindung können Heptanol, 2-Ethylhexanol, n-Octanol, Isononanol, 3,5,5-Trimethylhexanol, n-Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecylalkohol, Alphol610 (Fa. Vista Chemical Far East), Linevol79, Linevol911 (Fa. Shell Chemical), Diadol79, Diadol911, Diadol11, Diadol113 (Fa. Mitsubishi Chemical), Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, Oleylalkohol sowie Dimeralkohole, die durch Dimerisation der oben genannten Alkohole gewonnen werden, genannt werden.

[0016]

Als Beispiele der geeigneten Veresterungskatalysatoren für die oben genannte Veresterung gemäß dieser Erfindung können Säurekatalysatoren, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Paratoluensulfonsäure, Methansulfonsäure sowie Schwefelsäurealkyl, Metallsalze, wie z.B. Schwefelsäurealuminium, Lithiumfluorid, Kaliumchlorid, Caesiumchlorid, Kalziumchlorid, Eisenchlorid sowie Aluminiumphosphorsäure, Metalloxide, wie z.B. ZnO_2/C , SnO , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, ZnO , Fe_2O_3 sowie Heteropoly-säure, Aluminiumoxid-Alkali-Komplexe, wie z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KOH-LiOH}$ sowie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$, natürliche bzw. synthetisierte, wie z.B. Mordenit (natürlicher Zeolith) sowie dekationierter Y-Typ-Zeolith, feste Supersäuren, wie z.B. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}_2$ sowie $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, Ionenaustauscherharze, wie z.B. Kationenaustauscherharze sowie Anionenaustauscherharze, metallhaltige organische Verbindungen, wie z.B. Tetraalkyltitanate bzw.

deren Polymere, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu})\text{OB}(\text{OBu})_2$ sowie Oxalsäurezinn(I), genannt werden.

[0017]

Die Behandlungsmethode nach der Veresterung ist nicht besonders eingeschränkt. Beispielsweise wird zuerst der überschüssige Alkohol entfernt, das Reaktionsgemisch wird neutralisiert und gewaschen, und anschließend der Ester gereinigt. Es ist jedoch nicht zwingend notwendig, den Ester zu reinigen. Der Ester kann ungereinigt für das Verfahren gemäß dieser Erfindung eingesetzt werden.

[0018]

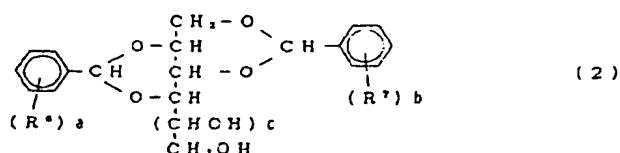
Als Beispiele der besonders bevorzugten Ester gemäß dieser Erfindung können Hexahydrophthalsäureisononyl, Hexahydrophthalsäuredi(n-decyl), Hexahydrophthalsäureditridecyl, Hexahydrophthalsäuredioleil, 4-Methylhexahydrophthalsäurediisononyl, Tetrahydrophthalsäurediisononyl, Tetrahydrophthalsäuredi(n-decyl), Tetrahydrophthalsäureditridecyl, Tetrahydrophthalsäuredioleil, 4-Methyltetrahydrophthalsäurediisononyl sowie 3,6-Endomethylenterahydrophthalsäurediisononyl genannt werden.

[0019]

Als Beispiele geeigneter Kernbildner gemäß dieser Erfindung können eine der Verbindungen bzw. eine Mischung mehrerer Verbindungen, die aus Aluminiumhydroxybis(tert-Butylbenzoat), Sorbitol-Verbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (2) dargestellt werden können, aromatische Phosphor-Verbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (3), (4) oder (5) dargestellt werden können, sowie Amid-Verbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (6) dargestellt werden können, ausgewählt wird bzw. werden, genannt werden.

[0020]

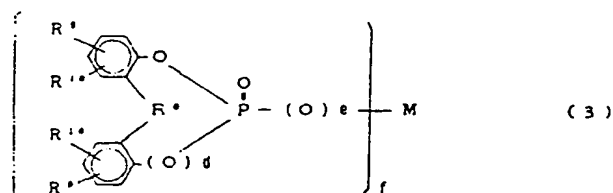
[chem. 7]



[In der Formel: R^1 sowie R^3 können identisch bzw. verschieden sein und stellen Wasserstoffatome, geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom(en), geradkettige bzw. verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) oder Halogenatomen dar. Das a und b stellen eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 dar. Das c ist entweder 0 oder 1.]

[0021]

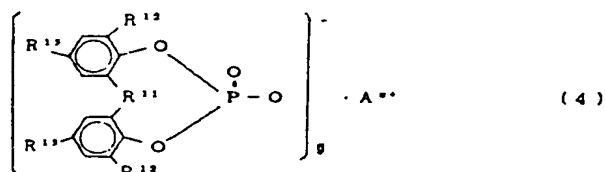
[chem. 8]



[In der Formel: R^8 stellt eine direkte Verbindung, ein Schwefelatom oder eine Alkylidengruppe dar. R^9 sowie R^{10} können identisch bzw. verschieden sein und stellen Wasserstoffatome, Alkylgruppen oder Cycloalkylgruppen dar. M stellt ein Metallatom dar. Das d und e sind jeweils entweder 0 oder 1. Das f stellt die Valenz des Metallatoms dar.]

[0022]

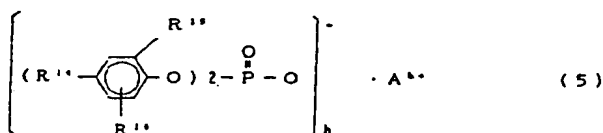
[chem. 9]



[In der Formel: R^{11} stellt eine direkte Verbindung, eine Alkylengruppe oder Alkylidengruppe dar. R^{12} sowie R^{13} können identisch bzw. verschieden sein und stellen Wasserstoffatome, Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Allylgruppen oder Aralkylgruppen jeweils mit 1 bis 12 Kohlenstoffatom(en) dar. A stellt ein Ammoniumion oder ein organisches Ammoniumion dar. Das g ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 6.]

[0023]

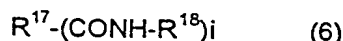
[chem. 10]



[In der Formel: R^{14} , R^{15} sowie R^{16} können identisch bzw. verschieden sein und stellen Wasserstoffatome, Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Allylgruppen oder Aralkylgruppen jeweils mit 1 bis 12 Kohlenstoffatom(en) dar. A ist identisch wie bei der Formel (4). Das h ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 6.]

[0024]

[chem. 6]



[In der Formel: R^{17} stellt eine Restgruppe einer gesättigten oder ungesättigten, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäure mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen dar. R^{18} stellt eine Cycloalkylgruppe oder Phenylgruppe mit 3 bis

12 Kohlenstoffatomen dar. Das i ist eine ganze Zahl zwischen 2 und 6.]

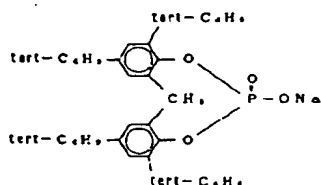
[0025]

Als Beispiele der Sorbitol-Verbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (2) dargestellt werden, können 1,3:2,4-Didibenzylidensorbitol, 1,3:2,4-Bis(p-methylbenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-(p-Methylbenzyliden,benzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Bis(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-(2,4-Dimethylbenzyliden,benzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-(2,5-Dimethylbenzyliden,benzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Bis(p-ethylbenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Bis(p-propylbenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Bis(p-butylbenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Bis(p-ethoxybenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Bis(p-butoxybenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Bis(p-chlorobenzyliden)sorbitol sowie 1,3:2,4-Bis(p-bromobenzyliden)sorbitol genannt werden. [0026] Aus den oben genannten Beispielen werden 1,3:2,4-Didibenzylidensorbitol, 1,3:2,4-Bis(p-methylbenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-(p-Methylbenzyliden,benzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Bis(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-(2,4-Dimethylbenzyliden,benzyliden)sorbitol, (2,5-Dimethylbenzyliden,benzyliden)sorbitol und 1,3:2,4-Bis(p-ethylbenzyliden)sorbitol bevorzugt verwendet.

[0027]

Ein Beispiel für die Metallsalze der aromatischen Phosphorverbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (3) dargestellt werden können, ist ein Kernbildner, der in TOKKAI SHYO58-1736 beschrieben wird. Die aromatischen Phosphorverbindungen mit besonderer Struktur bilden z.B. mit Alkalimetallen, wie Lithium, Natrium sowie Kalium, oder Erdalkalimetallen, wie Kalzium, Magnesium, Strontium sowie Barium, ihre Salze. Als konkretes Beispiel kann ein Metallsalz der Phosphorverbindung, das mit der folgenden allgemeinen chemischen Formel (11) dargestellt werden kann, genannt werden.

[chem. 11]



[0028]

Ein Beispiel für die Metallsalze der aromatischen Phosphorverbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (4) bzw. (5) dargestellt werden können, ist ein Kernbildner, der in TOKKAI HEI5-9390 beschrieben wird. Als weitere Beispiele können Ammoniumsalze bzw. organische Aminsalze der organischen Phos-

phorsäureverbindungen mit besonderer Struktur genannt werden.

[0029]

Als Beispiele der oben genannten organischen Aminverbindungen können einwertige Aminverbindungen, wie z.B. Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Dipropylamin, 2-Aminopentan, Undecylamin, Hexadecylamin, Benzylamin, N-Aminopropylpipercolin, Pyridin sowie Amino-tetrazol, und mehrwertige Aminverbindungen, wie z.B. Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Phenyldiamin, N,N'-Bisaminoethyl-Hexamethylendiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin, Undecamethylendiamin, 4-Oxa-1,7-diaminpentan, 4,7-Dioxa-1,10-diaminodecan, 1,6,11-Triaminoundecan sowie 4-Aminomethyl-1,8-diaminooctan, genannt werden.

[0030]

Als Beispiele der Amidverbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (6) dargestellt werden, können Adipinsäuredianilid, Suberinsäuredianilid, 1,4-Cyclohexandicarbonsäuredicyclohexylamid, Terephthalsäuredicyclohexylamid, 2,6-Naphthalendicarbonsäuredicyclohexylamid, Tricarbarylsäuretricyclohexylamid, 1,3,5-Pentatricarbonsäuretricyclohexylamid, 3,4-Dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalen-Bernsteinsäuretricyclohexylamid sowie Pyromellithsäuretricyclohexylamid genannt werden.

[0031]

Aus den Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung hat die Harzzusammensetzung, zu der die mit der allgemeinen chemischen Formel (2) darstellbaren Sorbitolverbindungen beigemischt werden, besonders ausgeglichene Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit, des Oberflächenglanzes, der Biegesteifigkeit sowie der Biegefestigkeit.

[0032]

Bei der Erfindung wird der Begriff Harze auf Polypropylenbasis als Überbegriff für alle Polymere, die Propylen als essenzielle Komponente (Monomer) besitzen, verwendet. Als konkrete Beispiele der Harze auf Polypropylenbasis gemäß dieser Erfindung können Homopolymere von Propylen, Copolymere aus Propylen und Ethylen und/oder 1-Alken mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Octen, 1-Decen sowie eine Mischung aus den oben genannten Verbindungen, sowie Copolymere aus Propylen und Stylen genannt werden. Zu den oben genannten Copolymeren gehören u.a. auch zufallsverteilte (statistische) Copolymere sowie Blockcopolymere.

[0033]

Weder Unterschiede bezüglich der dreidimensionalen Struktur, wie Isotaktizität, Syndiotaktizität sowie Ataktizität, noch Unterschiede bezüglich der Herstellungsverfahren, wie z.B. des verwendeten Katalysators bzw. des angewandten Prozesses, spielen bei den Harzen auf Polypropylen gemäß dieser Erfindung eine Rolle.

[0034]

Als Beispiele (hinsichtlich der Mischung) der thermoplastischen Elastomere auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung können Elastomere aus Polyethylen bzw. Polypropylen als harte Komponente und Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere (EPDM) bzw. Butylgummi als weiche Komponente, die eine gemischte bzw. Allostruktur besitzen, sowie Homopolymer-Elastomere aus trans-1,4-Polyisobulen, syndiotaktisch-1,2-Polybutadiene bzw. Polyethylenkristalle als harte Komponente und amorphes Polyisobuten, amorphes Polybutadien bzw. Polyethylenchlorid genannt werden.

[0035]

Als Beispiele (hinsichtlich der Struktur) der thermoplastischen Elastomere auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung können einfach mechanisch gemischte Elastomere aus Olefingummi und Harze auf Polyolefinbasis, teilweise vernetztes, gemischtes Elastomer, dessen Gummiphase beim Mischen von Olefingummi und Harz auf Polyolefinbasis durch Zugabe von z.B. organischen Peroxiden vernetzt wurde, sowie vollständig vernetztes, gemischtes Elastomer (Komplex), bei dem das Polypropylen die kontinuierliche Phase und vernetztes EPDM die disperse Phase darstellen, genannt werden. Es gibt bei den Elastomeren auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung keine Beschränkung hinsichtlich der Typen oder der Herstellungsverfahren.

[0036]

Zu den oben genannten Harzen auf Polypropylenbasis und den thermoplastischen Elastomeren auf Polyolefinbasis können andere Polymere beigemischt werden und als Alloypolymere verwendet werden.

[0037]

Als Beispiele der Polymere, die beigemischt werden, können Gummi-Polymere, wie z.B. Naturkautschuk, Stylen-Butadiengummi, Butadiengummi, Isobutylengummi, Ethylen-Propylen-Dienpolymer, Nitril-Butadiengummi, Chlorpylengummi, Butylgummi, Urethangummi sowie Silikongummi, Amidpolymer, wie z.B. Nylon6, Nylon66, Nylon610, Nylon612, Nylon11, Nylon12, Nyloncopolymer, Nylon-MXD6 sowie modifiziertes Polyamid6T, Esterpolymer, wie z.B. Polyethylentelephthalat, Polybutylentelephthalat, Polyhexanmethylelephthalat,

Polyethylenisophthalat, Polytetramethylensebacate sowie Polypropylenadipate, Polyethylen, Poly-4-Methylpenten-1, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, ABS-Harz, Polystylen, AS-Harz, Harz auf Methacrylbasis, Polyvinylalkohol, Ethylvinylacetat sowie Cellulosekunststoffe genannt werden.

[0038]

Außerdem können Elastomere, wie z.B. thermoplastische Elastomere auf Polystylenbasis (Polystylen/Polybutadien etc.), thermoplastische PVC-Elastomere (kristallines Polyvinylchlorid/NBR etc), thermoplastische Elastomere auf Polyesterbasis (Polyester/Polyether etc.), thermoplastische Elastomere auf Polyurethanbasis (Urethan/Polyester etc.), thermoplastische Elastomere auf Polyamidbasis (Polyamid/Polyester etc.), Elastomere aus fluorhaltigen Harzen (fluorhaltiges Harz/fluorhaltiger Gummi etc.) sowie thermoplastische Elastomere auf Ionomerbasis (Metallcarboxylatcluster/amorphes Polyethylen etc.), auch zu den oben genannten Harzen auf Polypropylenbasis und den thermoplastischen Elastomeren auf Polyolefinbasis beigemischt werden.

[0039]

Die Anteile der Ester gemäß dieser Erfindung sind je nach Verwendungszweck frei wählbar. Zu 100 Gewichtsanteilen der Harzkomponente gemäß dieser Erfindung werden die Ester gemäß dieser Erfindung üblicherweise mit 0,2 bis 20 Gewichtsanteilen und vorzugsweise mit 0,2 bis 10 Gewichtsanteilen beigemischt. Liegt der Anteil unterhalb der oben angegebenen Bereiche, sind Verbesserungseffekte durch die Zugabe nicht mehr erkennbar. Liegt der Anteil oberhalb der angegebenen Bereiche, wird nicht nur kein weiterer Verbesserungseffekt mehr erzielt, sondern es können sich die Biegesteifigkeit sowie die Biegefestigkeit tendenziell verschlechtern.

[0040]

Werden zusätzlich noch Füllmittel beigemischt, sollte der Anteil der oben genannten Ester zu 100 Gewichtsanteilen der Harzkomponente gemäß dieser Erfindung zwischen 1 und 50 Gewichtsanteile betragen.

[0041]

Als Beispiele solcher Füllmittel können Kalziumcarbonat, Glasfaser, Titanoxid, Ton, Carbon-Black, Antimonoxid, Aluminiumhydrid, Magnesiumoxid, Kalziumhydroxid, Silikatsäure sowie Metallpulver genannt werden.

[0042]

Die Menge an Füllmittel beträgt zu 100 Gewichtsanteilen der Harzkomponente gemäß dieser Erfindung zwischen 0,01 und 5 Gewichtsanteilen, und sollte vorzugsweise zwischen 0,05 und 1 Gewichtsanteil betragen.

Liegt der Anteil unterhalb 0,01 Gewichtsanteilen, sind die Verbesserungen hinsichtlich der Transparenz, Biegesteifigkeit sowie Biegefestigkeit nicht mehr ausreichend. Liegt der Anteil jedoch über 5 Gewichtsanteilen, kann es häufiger zu einer Ausblühung kommen.

[0043]

Die Ester gemäß dieser Erfindung können zusammen mit den herkömmlichen Esterverbindungen, die als Weichmacher oder Schmiermittel bekannt sind, verwendet werden.

[0044]

Als Beispiele solcher Weichmacher können Benzoessäureesterverbindungen, wie z.B. Ethylenglycoldibenzoat sowie Propylenglycoldibenzoat, Phthalsäureesterverbindungen, wie z.B. Phthalsäuredibutyl, Phthalsäuredihexyl, Phthalsäure(2-ethylhexyl), Phthalsäure(n-octyl), Phthalsäurediisononyl, Phthalsäurediisodecyl, Phthalsäurediundecyl, Phthalsäureditridecyl, Phthalsäureester von Diadol79 bzw. Diadol911, Phthalsäureester von Linevol79 bzw. Linevol911, Phthalsäuredibutoxyethyl sowie Phthalsäuredibutylbenzyl, [0045] aliphatische Esterverbindungen, wie z.B. Adipinsäuredi(2-ethylhexyl), Adipinsäuredi(n-octyl), Adipinsäurediisononyl, Adipinsäurediisodecyl, Adipinsäureester von Alphol610, Adipinsäureester von Diadol79, Adipinsäureester von Linevol79, Adipinsäuredibutoxyethyl, Azelainsäuredioctyl sowie Sebacinsäuredi(2-ethylhexyl), [0046] Trimellithsäureesterverbindungen, wie z.B. Trimellithsäuretri(2-ethylhexyl), Trimellithsäuretri(n-octyl), Trimellithsäuretriisononyl, Trimellithsäureisodecyl, Trimellithsäureester von Diadol79, Trimellithsäureester von Linevol79 sowie Trimellithsäuretributoxyethyl, [0047] Phosphorsäureesterverbindungen, wie z.B. Phosphorsäuretricesyl, Phosphorsäure-2-ethylhexyldiphenyl sowie Phosphorsäuretributoxyethyl, [0048] Weichmacher auf Polyesterbasis, wie z.B. Propylenglycol-Adipinsäure, Propylenglycol-Phthalsäure, Butylenglycol-Adipinsäure sowie Propylenglycol-Sebacinsäure, [0049] Weichmacher auf Epoxidbasis, wie z.B. epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidiertes Leinöl, Epoxystearinsäureoctyl, 4,5-Epoxyhexahydrophthalsäuredioctyl sowie 4,5-Epoxyhexahydrophthalsäurebis(9,10-epoxystearyl), und Chlorparaffin genannt werden.

[0050]

Als Beispiele solcher Schmiermittel können aliphatische Esterverbindungen, wie z.B. Stearinsäurebutyl, Stearinsäureoctyl, Stearinsäuretridecyl, Laurinsäureoctyl sowie Oleinsäureoleyl, und aliphatische Ester von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Pentaerythritol-tetracapriat, Pentaerythritol-tricapriat, Trimethylolpropan-tricapriat sowie Trimethylolpropan-trioleat, genannt werden.

[0051]

Es gibt keine besondere Beschränkung bei der Menge der zu verwendenden Weichmacher bzw. der Schmiermittel, solange die erwünschten Wirkungen erzielt werden können. Üblicherweise beträgt der Gesamtanteil gegenüber 100 Gewichtsanteilen der Harzkomponente gemäß dieser Erfindung zwischen 1 und 20 Gewichtsanteilen.

[0052]

Zu der Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung können bei Bedarf Zusatzmittel, wie z.B. Stabilisatoren, Stabilisatorhilfsmittel, Verarbeitbarkeitsverbesserer, UV-Absorber, Antioxidationsmittel, Keimbildner, Füllmittel, Färbungsmittel, Treibmittel, Schmiermittel, Harzverstärkungsmittel, Vernetzungsmittel, Fungizide, Antibiotika, Flammverzögerungsmittel, Formentrennmittel, Insektizide, Abschreckmittel, Mittel gegen galvanische Abscheidung (anti plate out agent) und Antistatikmittel, gegeben werden.

[0053]

Es gibt keine besondere Beschränkung bei der Behandlungsmethode der Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung. Beispielsweise kann die Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung aus Harzkomponenten gemäß dieser Erfindung, Ester gemäß dieser Erfindung und Zusatzmittel, die bei Bedarf beigemischt werden, zuerst vermischt und anschließend in einem gängigen Apparat verformt werden. Die Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung kann auch direkt in einem gängigen Apparat verformt werden.

[0054]

Die Vermischung der Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung kann in einem gängigen Mischer, wie z.B. einem Banbury-Innenmischer, Henschel-Mischer und Bandschneckenmischer, durchgeführt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten ist dabei beliebig.

[0055]

Die wie oben gewonnene Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung kann nach gängigen Verfahren, wie z.B. Kalandrieren, Strangpressen, Spritzgießen, Pasteverarbeitung, Ziehen oder Erspinnen, zu Produkten, wie z.B. Industrieteile, d.h. Autoteile oder Teile für Elektrogeräte, Kunststoffkartone, Haushaltswaren Verpackungsfolie z.B. für Süßigkeiten, Instantessen oder Zigaretten, flache Game (flat yarn) z.B. für Teppiche, Monofäden z.B. für Seile sowie Netze, Teile für die Bauindustrie, wie z.B. Regenschutzmatte, Wasserrohre, Dichtungen sowie Kunststoffplatten, Schläuche, Kunstleder, Bedarfsartikel für die Landwirtschaft, Elektrokabel, Kühlschrankschrankteile,

Zusatzmittel für Beton sowie poröse Membrane, weiterverarbeitet werden. Sie ist geeignet für weiche, halbharte und harte Kunststoffe.

[0056]

[Praxisbeispiele] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Die Messungen der Eigenschaften der Harzzusammensetzungen wurden wie folgt durchgeführt.

[0057]

(1) Transparenz und Glanz: Zu der Harzkomponente gemäß dieser Erfindung wurden der Ester gemäß dieser Erfindung und der Kernbildner gemäß dieser Erfindung in bestimmten Mengen gegeben. Die Mischung wurde in einem Geer-Ofen bei 150°C eine Stunde lang erhitzt und getrocknet. Die Masse wurde in einer Fommpresse (30t) auf 200°C vorgeheizt (3min) und gepresst (2min, 100kg/cm²), um eine Folie mit ca. 1mm herzustellen. Die gewonnenen Folien wurden unter Sichtprüfung gestellt. Die Transparenz und der Glanz wurden mit folgenden drei Noten beurteilt. O: Gut, Δ: befriedigend, X: schlecht.

[0058]

(2) Drehmoment beim Strangpressen: Die wie oben getrocknete Masse wurde in einem Extruder (bei: 230 – 245°C, Drehzahl: 40rpm) vermischt und in einer Pelletisiereinrichtung kalt pelletisiert. Dabei wurde das Drehmoment des Extruders gemessen.

[0059]

(3) Biegesteifigkeit und Biegefestigkeit: Die pelletisierte Masse wurde in einer Spritzgießmaschine geformt (Temperatur des Harzes: 240°C, Temperatur der Gussform: 50°C). Die geformten Proben wurden nach JIS-K-7203 geprüft (Dreipunktbiegetest). Die Tests wurden bei 25°C mit einer Geschwindigkeit von 10mm/min durchgeführt.

[0060]

Im folgenden werden die Ester gemäß dieser Erfindung und die Kernbildner gemäß dieser Erfindung, die für die Untersuchung stellvertretend verwendet wurden, dargestellt.

Ester gemäß dieser Erfindung:

- A = Hexahydrophthalsäurediisononyl
- B = Hexahydrophthalsäuredi(n-decyl)
- C = Hexahydrophthalsäureditridecyl
- D = Hexahydrophthalsäuredioleyle
- E = 4-Methylhexahydrophthalsäurediisononyl
- F = Tetrahydrophthalsäurediundecyl
- G = Tetrahydrophthalsäuredi(2-Hexyldecyl)
- H = 4-Methyltetrahydrophthalsäurediisononyl
- I = 3,6-Endomethylentetrahydrophthalsäurediisononyl

[0061]

Kernbildner gemäß dieser Erfindung:

- a = Aluminiumhydroxybis(tert-Butylbenzoat)
- b = 1,3:2,4-Dibenzylidensorbitol
- c 1,3:2,4-Bis(p-methylbenzyliden)sorbitol
- d 1,3:2,4-(2,4-Dimehtylbenzyliden,benzyliden)sorbitol
- e Phosphor2,2-Methylenbis(4,6-di-tert-Butylphenyl)natrium

[0062]

Praxisbeispiele 1 bis 9: Zu 100 Gewichtsanteilen Polypropylen [Handelsname „PN-150“, Fa. TOKUYAMA SOTATSU (AG)] wurden die jeweiligen Mengen an Estern gemäß dieser Erfindung und an Kernbildnern gemäß dieser Erfindung gegeben und verarbeitet. Die Eigenschaften der jeweiligen Proben wurden geprüft und die Ergebnisse in der Tabelle 1 dargestellt.

[0063]

Vergleichsbeispiele 1 bis 5: Zu 100 Gewichtsanteilen „PN-150“ wurden die jeweiligen Mengen an Estern gemäß dieser Erfindung und an Kernbildnern gemäß dieser Erfindung gegeben und verarbeitet. Die Eigenschaften der jeweiligen Proben wurden geprüft und die Ergebnisse in der Tabelle 1 dargestellt.

[0064]

Vergleichsbeispiel 6: Die Eigenschaften von „PN-150“ wurden geprüft. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 1 dargestellt.

[Tabelle 1]

Tabelle 1															
	Praxisbeispiele									Vergleichsbeispiele					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
PN-150	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ester A	3									3					
Ester B		3													
Ester C			3												
Ester D				3											
Ester E					3										
Ester F						3									
Ester G							3				3				
Ester H								3							
Ester I									3						
Kembildner a	0,2														
Kembildner b		0,2				0,2						0,2			
Kembildner c			0,2				0,2		0,2				0,2		
Kembildner d				0,2				0,2							
Kembildner e					0,2									0,2	
Drehmoment (kg-cm)	42	41	41	41	42	41	41	41	41	37	36	48	48	49	43
Transparenz der Folie	Δ	○	○	○	Δ	○	○	○	○	X	X	○	○	Δ	X
Biegesteifigkeit (kg/mm ²)	135	139	137	140	138	139	139	137	137	112	114	150	151	169	136
Biegefestigkeit (kg/mm ²)	4,5	4,8	4,9	4,9	4,7	4,7	4,6	4,7	4,7	4,1	4,0	5,3	5,2	5,0	4,6

[0065]

Praxisbeispiele 10 und 11: Zu 100 Gewichtsanteilen thermoplastischem Elastomer auf Polyolefinbasis [Handelsname: „Thermorun5850N“, Fa. MITSUBISHI YUKA (AG)] wurden die jeweiligen Mengen an Estern gemäß dieser Erfindung und an Kembildnern gemäß dieser Erfindung gegeben und verarbeitet. Die Eigenschaften der jeweiligen Proben wurden geprüft und die Ergebnisse in der Tabelle 2 dargestellt.

[0063]

Vergleichsbeispiele 7 und 8: Zu 100 Gewichtsanteilen „Thermorun5850N“ wurden die jeweiligen Mengen an Estern gemäß dieser Erfindung und an Kembildnern gemäß dieser Erfindung gegeben und verarbeitet. Die Eigenschaften der jeweiligen Proben wurden geprüft und die Ergebnisse in der Tabelle 2 dargestellt.

[0064]

Vergleichsbeispiel 9: Die Eigenschaften von „Thermorun5850N“ wurden geprüft. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 2 dargestellt.

[Tabelle 2]

Tabelle 2					
	Praxisbeispiele		Vergleichsbeispiele		
	10	11	7	8	9
Thermorun5850N	100	100	100	100	100
Ester A	3				
Ester F		3	3		
Kembildner C	0,2			0,2	
Kembildner d		0,2			
Drehmoment (kg-cm)	58	57	52	67	60
Transparenz der Folie	○	○	Δ	○	Δ
Biegesteifigkeit (kg/mm ²)	29	28	27	30	28
Biegefestigkeit (kg/mm ²)	0,80	0,80	0,78	0,84	0,80

[0064]

[Errungenschaften der Erfindung] Durch die Verfahren gemäß dieser Erfindung können Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis, die eine verbesserte Fluidität sowie Verarbeitbarkeit aufweisen, hergestellt werden, und aus den Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung können Formartikel, die sowohl eine hohe Biegesteifigkeit sowie eine hohe Biegefestigkeit als auch einen hervorragenden Oberflächenglanz aufweisen, hergestellt werden.